

Reología de una dispersión: “Un método rápido para predecir la sedimentación de partículas en las dispersiones líquidas”

Introducción

Existe una gran variedad de productos que pueden clasificarse como dispersiones líquidas. Se debe a que las dispersiones acuosas tienen varias ventajas; por ejemplo un nivel de viscosidad más bajo en comparación con las soluciones de concentración de soluto y a que el agua es más aceptable que los solventes orgánicos. Uno de los requerimientos más importantes para estos productos es que la fase dispersa permanezca estable y no sedimente durante varios meses o incluso durante años. Los fabricantes necesitan producir productos estables. Los productos inestables no solo resultan costosos para su manufactura, sino, como en el caso de los medicamentos, pueden resultar perjudicial para el paciente. Algunas de las pruebas de estabilidad que se realizan en la actualidad insumen períodos de prueba demasiado prolongados y aquellos ensayos de envejecimiento acelerado pueden no ser confiables. Si la prueba de estabilidad no es conducida de manera adecuada, se corre el riesgo de que el producto sea inestable. Por lo tanto, es imperioso contar con una herramienta rápida para el análisis de estabilidad de las dispersiones líquidas. Los expertos en reología y los científicos que trabajan con coloides han logrado un progreso considerablemente en la comprensión de las relaciones entre la reología de las dispersiones líquidas, las soluciones de polímeros, los fluidos complejos y su físico química, estructura y morfología. Específicamente, los mayores avances se realizaron en establecer una relación entre la reología de las dispersiones y la velocidad de agregación de las partículas. A lo largo de los años se desarrollaron diversas teorías los modelos de floculos, como Rouse, DLVO para coloides de carga estabilizada y la ecuación de Poisson-Boltzmann et al.

En el mejor de los casos, estas teorías son semi cuantitativas, debido a sus supuestos simplificados. Para obtener mayor información, vea las referencias [1-5].

Los experimentalistas se beneficiaron con estas teorías porque colaboran en el diseño de las pruebas reológicas adecuadas y en el análisis de los resultados. Lo más revelador es que las dispersiones líquidas son formaciones complejas de partículas, llamadas floculos, que son atraídas por las fuerzas van der Waal más cercanas y las interacciones hidrodinámicas. Las dispersiones son fluidos reológicamente complejos que combinan los comportamientos viscosos y elásticos, que pueden ser descriptos por un espectro viscoelástico – un barrido de frecuencia oscilatoria. Un espectro completo debe cubrir todos los tiempos de relajación, de modo tal que la dependencia de frecuencia de las funciones del material, el almacenamiento y los módulos de pérdida, se extiendan hasta las regiones de plateau terminal del espectro. Las mediciones de velocidad regular de cizallamiento también son de gran valor para determinar la hidrodinámica de las dispersiones.

La estabilidad de la dispersión de una partícula dependerá del equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión que experimentan las partículas cuando se aproximan entre sí. Para mantener la estabilidad de la dispersión, deben dominar las fuerzas repulsivas. Los técnicos usan varias aproximaciones para estabilizar las partículas dispersas en líquidos. Los métodos más comunes para estabilizar partículas en suspensiones acuosas son las estructuras de red, electroestáticas y estéricas. Recientemente, se realizaron informes que indican que la incorporación de nanopartículas en los coloides mejora la estabilidad. [6].

La estabilización electroestática afecta las interacciones de la partícula debido a la distribución de las especies cargadas en el sistema y puede estar influenciada por varios factores tales como el pH y/o la concentración y el tipo de electrolito presente. Estas variables influyen fuertemente en las propiedades reológicas de las dispersiones y en la estabilidad. Un balance apropiado de las fuerzas de atracción y repulsión es el método primario para lograr una suspensión estable.

La interacción electrostática entre las partículas coloidales está directamente relacionado al potencial zeta de la muestra. La magnitud del valor del potencial zeta es una indicación de la fuerza repulsiva electrostática presente y puede utilizarse para predecir la estabilidad a largo plazo del producto. [7]. El efecto del pH o de la fuerza iónica del medio o la concentración de un aditivo en el potencial zeta y la reología de la muestra pueden brindar información para maximizar la estabilidad de una formulación. Para que la reología experimental juegue un papel significativo en la predicción de la estabilidad de una dispersión de partículas en un medio líquido, la técnica de medición debe ser sensible a diferencias viscoelásticas extremadamente pequeñas o cambios fisicoquímicos y estructurales de la dispersión. Esto permite la efectiva investigación de la muestra en reposo.

Fase experimental y discusión de resultados

En este artículo analizaremos un estudio en dos dispersiones muy similares, que denominaremos muestra A y muestra B. La muestra A sedimenta más rápidamente que la muestra B, pero ambas muestras sedimentan tan lentamente que habrá que esperar varios meses para observar alguna diferencia en la vida de estante. El objetivo de este artículo es mostrar de qué manera la reología puede probar e identificar las diferencias de estabilidad.

Ambas muestras son coloides de carga estabilizada con 25wt. % de partículas dispersas. Se realizaron las siguientes mediciones: barridos de tiempo de frecuencia simple oscilatoria, barridos de amplitud y barridos de frecuencia en un rango de temperatura de 5 a 35°C. Finalmente, las curvas maestras están preparadas para extender el módulo de almacenamiento (G'_{∞}) a la región plana de sus espectros viscoelásticos. Para poder analizar la estabilidad de la dispersión es crítico extender la región de alta frecuencia más allá del límite superior típico de un reómetro rotacional (ver también Lionberger y Russel [8] y Shikata y Pearson [9]). Más adelante analizaremos este tema con mayor profundidad. Para generar curvas maestras es importante que no cambie la fase de la muestra dentro del rango de temperatura de medición. Para la identificación se debe inspeccionar la curva maestra y asegurar que el factor de cambio funcione igual de bien tanto en el almacenamiento como en los módulos de pérdida.

La primera prueba a realizar en una muestra desconocida es el barrido de tiempo de frecuencia simple oscilatoria para determinar el tiempo que la muestra necesita para alcanzar y mantener la estabilidad. Este tiempo permitirá la reconstrucción de la estructura posible a partir de la carga de la muestra e indicará cualquier efecto de la evaporación apreciable del solvente. En las muestras A y B tardó tres minutos en alcanzar un valor G' constante. Si la muestra no logra un valor estable no debería realizarse ninguna otra prueba. El siguiente ensayo es el barrido de amplitud. El propósito de este ensayo es determinar la región viscoelástica lineal (la cantidad de muestra que puede tensarse sin modificaciones en su estructura). La tensión donde G' comienza a disminuir es la tensión crítica. Si la estructura intrínseca de una muestra debe ser medida a través de la reología, la prueba debe llevarse a cabo por debajo de esta tensión crítica. Se realizaron una serie de barridos de amplitud con rangos de temperatura de 5 a 35°C y frecuencias de 1 a 50Hz.

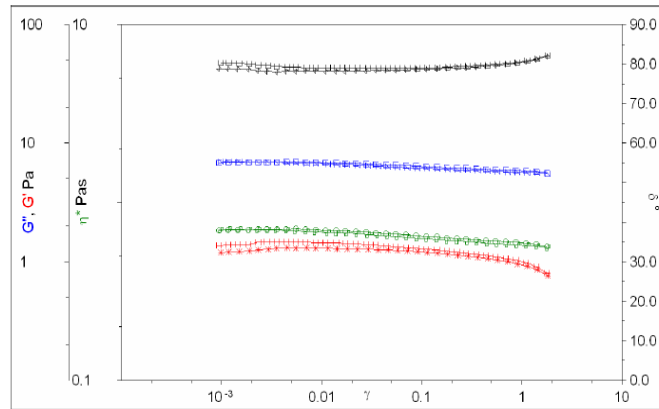


Figura 1: Barridos de Amplitud

La Figura 1 muestra los barridos de amplitud de ambas muestras probadas a 25°C y 1Hz. La tensión crítica es 0.22 unidades de tensión para ambas muestras. Se observan diferencias muy leves en las funciones del material, el almacenamiento y el módulo de pérdida. El siguiente es el barrido de frecuencia. Esta prueba es de fundamental interés porque G' está directamente relacionada con las fuerzas inter partculares. A partir de la teoría desarrollada por Bergholtz et al [10], la relación entre el modulo de region plana de alta frecuencia y el potencial de interacción está dada por la formula Zwanzig y Mountain [11]. La siguiente ecuación relaciona el modulo de almacenamiento de frecuencia alta, G'_{∞} , con la interacción del potencial entre las partículas:

$$G'_{\infty} \frac{a^3}{kT} = \frac{3\phi}{4\pi} + \frac{3\phi^2}{40\pi} \int_0^{\infty} dr g(r) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\psi(r)}{dr} / kT \right)$$

Donde a es el radio de la partícula, Φ es la fracción de volumen de las partículas, $g(r)$ es la función de distribución radial y $\psi(r)$ es el potencial de interacción entre las partículas. El módulo de almacenamiento refleja el potencial de interacción entre las partículas cuando la escala de tiempo de los tiempos de relajación de movimiento Browniano de las partículas es prolongado en comparación con la escala de tiempo de frecuencia; en términos más simples cuando es un número Deborah alto. Por lo tanto, para predecir una dispersión más estable hace falta un valor G' elevado a frecuencias altas (por encima de 100 Hz).

Los barridos de frecuencia en cada temperatura fueron realizados a una tensión de 0.1 unidades para continuar dentro de una región viscoelástica lineal. El objetivo de esta prueba es determinar las características de relajación de las unidades de flujo, partículas y floculos, como así también sus interacciones complejas. En la Figura 2 se observa una comparación de la dependencia de la frecuencia de las funciones de los materiales para las muestras A y B. Estos gráficos son idénticos a 25°C. Las funciones viscoelásticas están dominadas por la reología de las unidades de fluidez de floculos discretos. Los módulos de pérdida y de almacenamiento (G' y G'' respectivamente) se aproximan a una pendiente limitante sobre una escala doble logarítmica, definiendo la región final. Estamos frente a una excepción cuando los floculos se asocian formando una estructura de red, y en ese caso G' se estanca a frecuencias decrecientes.

Para las muestras A y B es necesario llevar a cabo pruebas que revelen las interacciones entre floculos. Estos resultados se encuentran en la región plana del espectro viscoelástico donde las relajaciones Brownianas disminuyen. En el caso de las unidades de floculos sujetas a frecuencias bajas, la auto difusión originada por el movimiento traslacion Browniana domina y previene un desorden ocasionado por los planos de corte. Es comprensible que la escala de tiempo para ordenar el estado de reposo de las unidades de fluidez sea de milisegundos o menor en el caso de las dispersiones acuosas de baja viscosidad. Por lo tanto, para determinar el efecto neto de las fuerzas de atracción y repulsión es necesario determinar el valor de los módulos de almacenamiento en la región Plana de alta frecuencia (en el rango de 200Hz para estas muestras). El único modo de lograrlo es con un algoritmo de superposición de tiempo y temperatura para calcular las curvas maestras para las dos muestras, A y B.

Los cambios horizontales de los datos de frecuencia y temperatura a 35°C como temperatura de referencia revelan el motivo clave por el cual la fase dispersa de la muestra A sedimenta con mayor rapidez que en la muestra B.

La Figura 3 muestra la curva maestra para la muestra B y la Tabla 1 presenta los datos comparativos. Observe en **Error! Fuente de Referencia no encontrada** que los datos de frecuencia baja son casi idénticos para las muestras A y B. A medida que la frecuencia aumenta, se presentan diferencias mayores en los módulos de almacenamiento. A 200Hz los módulos de almacenamiento G' de la muestra B son de 48.59Pa y en la muestra A son de 39.97Pa. Esto significa que la muestra B tiene una carga de potencia de interacción de mayor efectividad que la muestra A, a partir de la fórmula Zwanzig y Mountain.

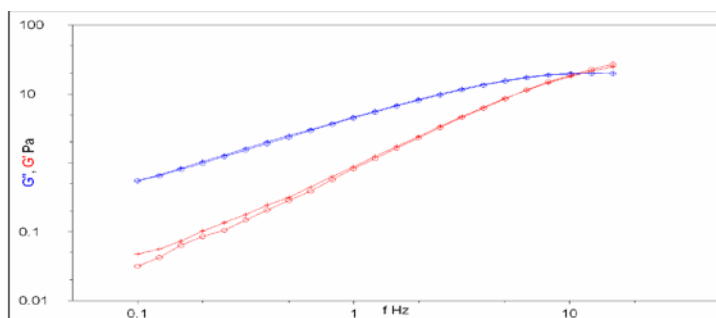


Figura 2: Resultados de barrido de frecuencia (O – Muestra A + - Muestra B)

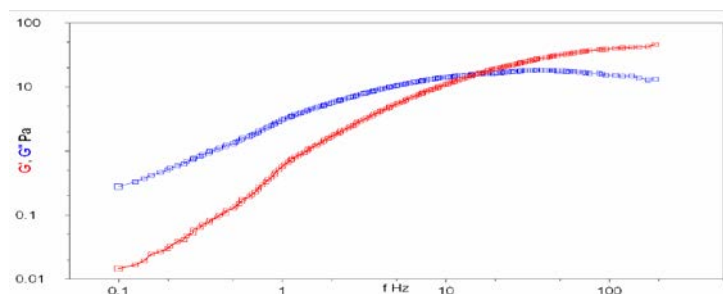


Figura 2: Curva maestra para la muestra B

Frequency (Hz)	G' (Pa) Sample A	G' (Pa) Sample B	G'' (Pa) Sample A	G'' (Pa) Sample B
0.2	0.029	0.029	0.503	0.524
2.0	0.776	0.833	4.199	4.427
20	16.03	17.39	16.93	20.70
200	39.97	48.59	7.41	9.89

Tabla 1: Resultados de la curva maestra

Las mediciones del barrido de tasa estable también fueron llevadas a cabo como se muestra en la Figura 4. El comportamiento de las dos muestras es prácticamente el mismo a lo largo de la casi totalidad del rango de velocidad de cizallamiento de 0.1 a 500s⁻¹. La relación Cox-Mertz (velocidad de cizallamiento relacionada con frecuencia oscilatoria) no necesariamente contiene las dispersiones porque los campos de cizallamiento regular y oscilatorio no tienen la misma estructura de unidad de fluidez.

Conclusiones

La reología experimental puede identificar rápidamente las funciones materiales importantes que controlan la estabilidad de las dispersiones líquidas siempre que el espectro viscoelástico cubra la región de plana de alta frecuencia. Para lograrlo deben producirse curvas maestras válidas. Para asegurar la validez de los análisis, es necesario realizar todas las mediciones en la región viscoelástica lineal en un nivel que este bien por debajo de la tensión crítica.

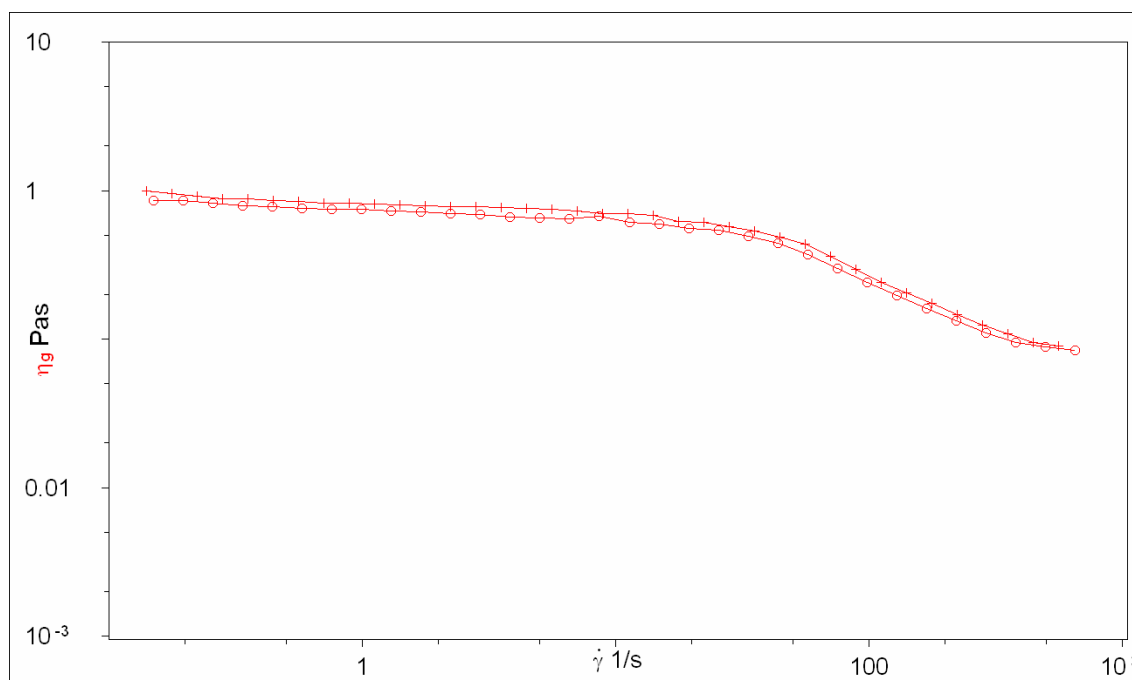


Figura 3: Mediciones de cizallamiento Regular (O – Muestra A, + - Muestra B)

Malvern Instruments Ltd
Groewood Road • Malvern • Worcestershire • UK • WR14 1XZ
Tel: +44 (0)1684 892456 • Fax: +44 (0)1684 892789
Malvern Instruments Worldwide
Sales and service centers in over 50 countries for details visit